

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-143621

(43)Date of publication of application : 04.06.1996

(51)Int.Cl. C08F 4/658
C08F 10/00

(21)Application number : 06-288154

(71)Applicant : UBE IND LTD

(22)Date of filing : 22.11.1994

(72)Inventor : IGAI SHIGERU
TAMURA MASANORI
IKEUCHI HIROMICHI
YAMASHITA JUN

(54) POLYMERIZATION OF ALPHA-OLEFIN

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce an α -olefin polymer having high stereospecificity and high melt fluidity.

CONSTITUTION: This polymerization method of an α -olefin is performed in the presence of a catalyst composed of [A] a catalyst solid component containing magnesium, titanium, a halogen element and an electron-donor as essential components, [B] an organic aluminum compound component and [C] an organic silicon compound expressed by the formula: $R_1R_2Si(OR)_3$ (R_1 is a cyclic amino group and R_2 is a 1-10C hydrocarbon group).

(A) 遷移金属成分

マグネシウム、チタン、ハ
ロゲン、電子供与体を
必須とする触媒固体成分

(B) 有機金属成分

有機アルミニウム化合物

(C) 第三成分

$R_1R_2Si(OR)_3$

(R_1 : 環状アミノ基)

α -オレフィン

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.09.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 30.09.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-143621

(43) 公開日 平成8年(1996)6月4日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 8 F 4/658

10/00

識別記号

MFG

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平6-288154

(22) 出願日 平成6年(1994)11月22日

(71) 出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市西本町1丁目12番32号

(72) 発明者 猪飼 滋

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興
産株式会社千葉研究所内

(72) 発明者 田村 雅範

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興
産株式会社千葉研究所内

(72) 発明者 池内 博通

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興
産株式会社千葉研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 α -オレフィンの重合方法

(57) 【要約】

【構成】 [A] マグネシウム、チタン、ハロゲン元素、及び電子供与体を必須とする触媒固体成分、[B] 有機アルミニウム化合物成分、及び [C] 一般式 $R^1_2Si(OR^2)_2$ (式中、 R^1 は環状アミノ基を示し、 R^2 は炭素数 1~10 の炭化水素基を示す。) で表わされる有機ケイ素化合物とからなる触媒の存在下に、 α -オレフィンを重合する方法。

【効果】 高立体規則性で且つ熔融流動性の高い α -オレフィン重合体の製造方法を提供する。

(A) 遷移金属成分

マグネシウム、チタン、ハ
ロゲン、電子供与体を
必須とする触媒固体成分

(B) 有機金属成分

有機アルミニウム化合物

(C) 第三成分

$R^1_2Si(OR^2)_2$

(R^1 は環状アミノ基)

α -オレフィン

【特許請求の範囲】

【請求項1】 【A】 マグネシウム、チタン、ハロゲン元素、及び電子供与体を必須とする触媒固体成分、

【B】 有機アルミニウム化合物成分、及び【C】 一般式 $R^1_2Si(OR^2)_2$ (式中、 R^1 は環状アミノ基を示し、 R^2 は炭素数 1~10の炭化水素基を示す。) で表わされる有機ケイ素化合物とからなる触媒の存在下に、 α -オレフィンを重合する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、高活性触媒を用いて α -オレフィンを重合し、立体規則性及び溶融流動性の高い α -オレフィン重合体を製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術及びその問題点】 近年、 α -オレフィンを重合するために、マグネシウム、チタン、ハロゲン元素、及び電子供与体を必須とする触媒固体成分、周期律表 1~11族金属の有機金属化合物、及び第三成分としての電子供与体からなる高活性触媒系が、特開昭57-63310号公報、特開昭58-83016号公報、特開昭59-58010号公報、特開昭60-44507号公報などに数多く提案されている。さらに、特開昭62-11705号公報、特開昭63-258907号公報、特開平4-370103号公報などには、第三成分として特定のシリケートを用いることを特徴とする重合触媒が開示されている。一般に、 α -オレフィン重合体を製造する場合には、ポリマーの溶融流動性を向上させるために、水素などの連鎖移動剤を使用し、ポリマーのメル

トフローレイト(M.F.R.)を高める方法がとられている。【0003】 しかし、上記の触媒系においては、通常、水素などの連鎖移動剤の使用量を増してポリマーの溶融流動性を向上させた場合、一般に、沸騰ヘプタン不溶分(H.I.)が大きく低下する。また、連鎖移動剤の水素使用量に対する生成ポリマーの溶融流動性の依存性が小さいため、溶融流動性を向上させるためには多量の水素を使用する必要がある。したがって、前記公報に記載されている各種の高活性触媒は、高活性でかつ重合体の立体規則性を向上させる優れた触媒であると言われているが、特に溶融流動性の高いポリマーを得る場合に、上記の欠点は大きな問題となり、その解決が望まれている。

【0004】

【発明の目的】 本発明は、高活性触媒を用いて α -オレフィンを重合させて、立体規則性及び溶融流動性の高い α -オレフィン重合体を製造する方法を提供する。

【0005】

【問題点解決のための技術的手段】 本発明は、【A】 マグネシウム、チタン、ハロゲン元素、及び電子供与体を必須とする触媒固体成分、【B】 有機アルミニウム化合物成分、及び【C】 一般式 $R^1_2Si(OR^2)_2$ (式中、 R^1 は環状アミノ基を示し、 R^2 は炭素数 1~10の炭化水素基を

示す。) で表わされる有機ケイ素化合物とからなる触媒の存在下に、 α -オレフィンを重合する方法を提供する。

【0006】 本発明においては、成分【A】 としてマグネシウム、チタン、ハロゲン元素、及び電子供与体を必須とする触媒固体成分を使用する。この触媒固体成分の製造方法は特に限定されず、例えば、特開昭54-94590号公報、同56-55405号公報、同56-45909号公報、同56-163102号公報、同57-63310号公報、同57-115408号公報、同58-83006号公報、同58-83016号公報、同58-138707号公報、同59-149905号公報、同60-23404号公報、同60-32805号公報、同61-18330号公報、同61-55104号公報、特開平2-77413号公報、同2-117905号公報などに提案されている方法が採用できる。代表的な製造方法として、

(1)塩化マグネシウムなどのマグネシウム化合物、電子供与体、及び $TiCl_4$ などのハロゲン化チタン化合物を共粉砕する方法、(2)溶媒にマグネシウム化合物及び電子供与体を溶解し、この溶液にハロゲン化チタン化合物を添加して触媒固体を析出させる方法などが挙げられる。

【0007】 成分【A】 としては、特開昭60-152511号公報、同61-31402号公報、同62-81405号公報に記載の触媒固体成分が、本発明の効果を達成する上で特に好ましい。これら記載の製造方法によれば、ハロゲン化アルミニウムと有機ケイ素化合物を反応させ、さらにグリニヤール化合物を反応させて固体を析出させる。上記反応で使用するハロゲン化アルミニウムは、無水のハロゲン化アルミニウムが好ましいが、吸湿性により完全に無水のものを用いることが困難であり、少量の水分を含有するハロゲン化アルミニウムも用いることができる。ハロゲン化アルミニウムの具体例としては、三塩化アルミニウム、三臭化アルミニウム、三硫化アルミニウムを挙げることができ、特に三塩化アルミニウムが好ましい。

【0008】 上記反応で使用する有機ケイ素化合物の具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリブトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリブトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、トリメチルモノエトキシシラン、トリメチルモノブトキシシランを挙げることができる。特に、メチルフェニルジメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジメチルジエトキシシランが好ましい。ハロゲン化アルミニウムと有機ケイ素化合物の反応における化合物の使用量は、元素比 (Al/Si) で通常 0.4~1.5、好ましくは 0.7~1.3の範囲であり、反応するに際しヘキサン、トルエンなどの不活性溶媒を使用することが好ましい。反応温度は通常 10~100℃、好ましくは 20~80℃であり、反応時間は通常 0.2~5時間、好ましくは 0.5~3時間

である。

【0009】上記反応で使用されるグリニヤール化合物の具体例としては、エチルマグネシウムクロライド、プロピルマグネシウムクロライド、ブチルマグネシウムクロライド、ヘキシルマグネシウムクロライド、オクチルマグネシウムクロライド、エチルマグネシウムブロマイド、プロピルマグネシウムブロマイド、ブチルマグネシウムブロマイド、エチルマグネシウムアイオダイドが挙げられる。マグネシウム化合物の溶媒としては、例えば、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジイソアミルエーテル等の脂肪族エーテル、テトラヒドロフランなどの脂肪族環状エーテルを使用することができる。

【0010】グリニヤール化合物の使用量は、前記ハロゲン化アルミニウムと有機ケイ素化合物の反応生成物の調製に使用されたハロゲン化アルミニウムに対する元素比(Mg/Al)で通常0.5～3、好ましくは1.5～2.3の範囲である。反応温度は通常-50～100℃、好ましくは-20～50℃、反応時間は通常0.2～5時間、好ましくは0.5～3時間である。

【0011】ハロゲン化アルミニウムとケイ素化合物との反応、続いてグリニヤール化合物との反応において得られた白色系の固体を、電子供与体及びハロゲン化チタン化合物と接触処理する。接触処理の方法としては、(1)固体をハロゲン化チタン化合物で処理した後、電子供与体で処理し、さらに再度ハロゲン化チタン化合物で処理する方法、及び、(2)固体をハロゲン化チタン化合物と電子供与体の共存下で処理した後、ハロゲン化チタン化合物で処理する方法、などの従来良く知られた方法が採用できる。例えば上記固体を不活性溶媒中に分散させ、これに電子供与体又は/及びハロゲン化チタン化合物を溶解する、あるいは不活性溶媒を使用せずに電子供与体または/及び液状ハロゲン化チタン化合物の中に固体を分散させる。この場合、固体と電子供与体又は/及びハロゲン化チタン化合物との接触処理を攪拌下、温度は通常50～150℃、接触時間は特に制限はないが通常0.2～5時間で行うことができる。また、この接触処理を複数回行うこともできる。

【0012】接触処理に使用できるハロゲン化チタン化合物の具体例としては、テトラクロロチタン、テトラブromochloride、トリクロロモノブトキシチタン、トリブromochloride、ジクロロジエトキシチタン、ジクロロジブトキシチタン、モノクロロトリエトキシチタン、モノクロロトリブトキシチタンを挙げることができる。特に、テト

ラクロロチタン、トリクロロモノブトキシチタンが好ましい。

【0013】上記の接触処理で使用する電子供与体としては、好ましくは芳香族エステル、特に、オルトフタル酸ジエステルが好ましい。ジエステルの具体例としては、オルトフタル酸ジエチル、オルトフタル酸ジイソブチル、オルトフタル酸ジペンチル、オルトフタル酸ジヘキシル、オルトフタル酸ジ-2-エチルヘキシル、オルトフタル酸ジ-n-ヘプチルが挙げられる。上記の接触処理の後に、一般には処理固体を処理混合物から分離し、不活性溶剤で充分洗浄して得られる固体を、本発明の触媒固体成分〔A〕として α -オレフィンの重合触媒として使用することができる。

【0014】本発明の成分〔B〕としての有機アルミニウム化合物としては、アルキルアルミニウム、ハロゲンアルキルアルミニウムなどが使用できるが、アルキルアルミニウムが好ましい。特に好ましいのはトリアルキルアルミニウムであり、具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウムなどが挙げられる。前記有機アルミニウム化合物類はいずれも混合物としても使用することができる。また、アルキルアルミニウムと水との反応によって得られるポリアルミノキサンも同様に使用することができる。 α -オレフィンの重合触媒として有機アルミニウム化合物の使用量は、触媒固体成分〔A〕のチタンに対する元素比(Al/Ti)で、0.1～500、好ましくは0.5～150である。

【0015】本発明の成分〔C〕として、一般式 $R^1_2Si(OR^2)_2$ (式中、 R^1 は環状アミノ基を示し、 R^2 は炭素数1～10の炭化水素基を示す。)で表わされる有機ケイ素化合物が使用される。

【0016】 R^1 として好ましい環状アミノ基としては、第二級環状アミン化合物から誘導されるものが挙げられる。

【0017】第二級環状アミン化合物としては、ピロリジン化合物、ピロール化合物、ピロリン化合物、ピペリジン化合物、ピリジン化合物、インドリン化合物、インドール化合物、キノリン化合物、カルバゾール化合物、エチレンイミン化合物などが挙げられる。

【0018】第二級環状アミン化合物の具体例としては、下式の化合物が挙げられる。

【0019】

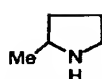
【化1】

5

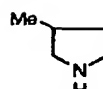
6



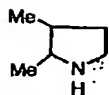
Pyrrolidine



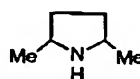
2-Methyl-pyrrolidine



3-Methyl-pyrrolidine



1,2-Dimethyl-pyrrolidine



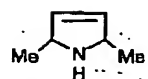
2,5-Dimethyl-pyrrolidine



Pyrrole



2,5-Dimethyl-3-pyrroline



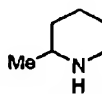
2,5-Dimethyl-pyrrole

【0020】

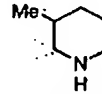
【化2】



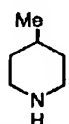
Piperidine



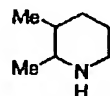
2-Methyl-piperidine



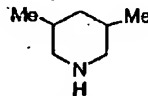
3-Methyl-piperidine



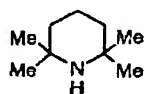
2-Methyl-piperidine



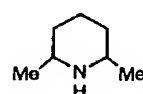
1,2-Dimethylpiperidine



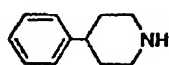
3,5-Dimethylpiperidine



2,2,6,6-Tetramethylpiperidine



2,6-Dimethylpiperidine



4-Phenylpiperidine



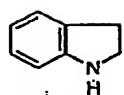
1,2,3,6-Tetrahydropyridine

【化3】

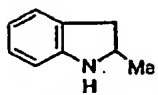
【0021】

7

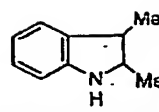
8



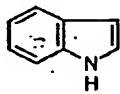
Indorine



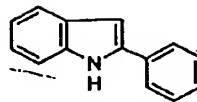
2-Methylindole



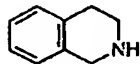
2,5-Dimethylindole



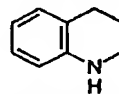
Indole



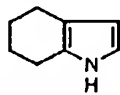
2-Phenylindole



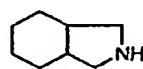
1,2,3,4-Tetrahydroisoquinoline



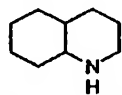
1,2,3,4-Tetrahydroquinoline



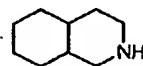
4,5,6,7-Tetrahydroindole



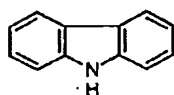
Perhydroindole



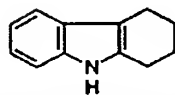
Decahydroquinoline



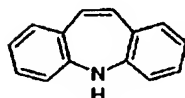
Perhydroisoquinoline



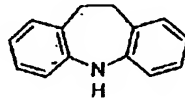
Carbazole



1,2,3,4-Tetrahydrocarbazole



Iminostilbene



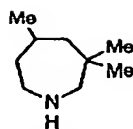
Iminodibenzyl

【0022】

【化4】



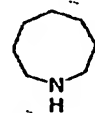
Hexamethyleneimine



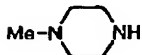
(±)-3,3,5-Trimethylhexahydroazepine



3-Azabicyclo[3.2.2]nonane



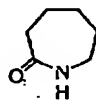
Heptamethyleneimine



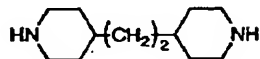
N-Methylpiperazine



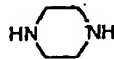
Morpholine



ε-Caprolactam



4,4'-Trimethylenedipiperidine



Piperazine

【0023】本発明の(C)成分は、第二級環状アミン化合物とハロゲン化ケイ素化合物との反応で得ることができる。あるいは第二級環状アミン化合物のアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩とテトラアルコキシシランとの反応で得ることができる。

【0024】ハロゲン化ケイ素化合物としては、 $\text{Si}(\text{OMe})_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Si}(\text{OMe})_2\text{Br}_2$ 、 $\text{Si}(\text{OEt})_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Si}(\text{OEt})_2\text{Br}_2$ などのジハロジアルコキシシランを挙げることができる。

【0025】第二級環状アミン化合物のアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩としては、第二級環状アミン化合物のリチウム塩、マグネシウム塩などを挙げることができる。テトラアルコキシシランとしては、 $\text{Si}(\text{OMe})_4$ 、 $\text{Si}(\text{OEt})_4$ などを挙げることができる。

【0026】本発明の有機ケイ素化合物としては、ケイ素原子と結合する二個の R^1 が同じ環状アミノ基である有機ケイ素化合物でもよく、二個の R^1 が異なる環状アミノ基である有機ケイ素化合物であってもよい。

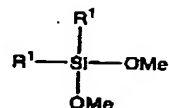
【0027】 R^2 は、炭素数1~10の不飽和あるいは飽和脂肪族炭化水素基であり、特に好ましくは炭素数1~8の不飽和あるいは飽和脂肪族炭化水素基である。具体例としてはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、t-ブチル、n-ペンチル、n-アミル、n-ヘキシル、イソアミル、シクロペンチル、シクロヘキシル、フェニル、オクチル基などが挙げられる。中でもメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、イソブチル基が挙げられる。

【0028】本発明の(C)成分の有機ケイ素化合物と

しては、特に好ましくは、一般式

【0029】

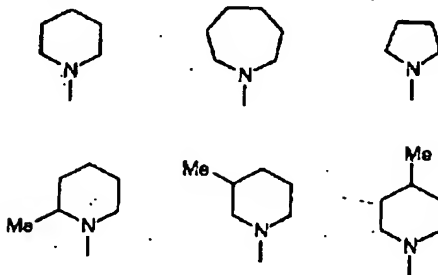
【化5】



【0030】で表されるジメトキシシラン化合物(1)~(6)が挙げられる(式中、 R^1 は、それぞれ以下の環状アミノ基を示す)。

【0031】

【化6】



【0032】成分(C)の使用量は、成分(B)のアルミニウムに対する成分(C)のシランの元素比(Si/Al)で0.01~1が好ましく、特に0.05~0.33が好ましい。

【0033】本発明においては、水素などの連鎖移動剤を使用することができる。所望の立体規則性(H.I.)及び熔融流動性(M.F.R.)を有するα-オレフィン重合体を製

造するための水素の使用量は、重合方法及び重合条件によって、適宜決定することができるが、通常、水素分圧0.05～1.0の範囲である。

【0034】本発明において、 α -オレフィン重合時、各触媒成分の接触順序として特に制限はないが、成分【C】の有機ケイ素化合物と成分【A】の触媒固体だけが直接接触することはあまり好ましくない。

【0035】本発明で用いられる α -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチルペンテン-1、1-オクテンなどが挙げられる。本発明においては、上記 α -オレフィンの単独または共重合を行うことができ、さらに上記 α -オレフィンとエチレンとの共重合を行うことができる。また、本発明においては、プロピレンを単独重合させ、ついでエチレン又はエチレンとプロピレンとの混合物を上記単独重合体の存在下に共重合させて、プロピレンのブロック共重合体を製造することができる。

【0036】本発明における重合法としては、ヘキサン、ヘプタン等の無極性溶媒を使用するスラリー重合法、モノマーを気体状態で触媒と接触させる気相重合法、あるいは液体状態のモノマーを溶媒としてその中で重合させるバルク重合法等が採用できる。重合圧力は1～200kg/cm²、好ましくは10～80kg/cm²、重合温度は通常10～100℃、好ましくは30～90℃、重合時間は通常0.1～10時間、好ましくは0.5～7時間の範囲である。

【0037】また、本発明では、オレフィンを前記の各種重合方法に従って予備重合してから、本重合を行うことが好ましい。予備重合は、本重合を行う前に、予め触媒固体成分【A】を、有機アルミニウム化合物成分

【B】及び有機ケイ素化合物成分【C】と接触処理し、固体の洗浄によって接触処理固体を調製することができる。さらに、触媒固体成分【A】又は前記の接触処理固体を用いて、有機アルミニウム化合物成分【B】及び有機ケイ素化合物成分【C】の存在下、限定された量の α -オレフィンを予備重合することもできる。接触処理固体を用いる場合は、予備重合において有機ケイ素化合物成分【C】を省くことができる。これらの接触処理固体、予備重合固体、あるいは予備重合の後に固体を洗浄したものを本重合に用いることによって、触媒固体当たりの重合活性及びポリマーの立体規則性を向上させることができる。

【0038】本発明においては、前記の接触処理固体あるいは予備重合固体を、本重合における触媒固体成分として用いる場合は、本重合において有機ケイ素化合物成分【C】を省くことができる。

【0039】本発明の接触処理としては、成分【A】、成分【B】及び成分【C】を混合し、通常、0～100℃、0.1～10時間反応する。各成分の混合順序は、特に限定されないが、通常、成分【A】、成分【B】、成分【C】の順が好ましい。接触処理した後に、不活性化

水素溶媒で固体を洗浄、口過、分離して、予備重合あるいは本重合で触媒固体成分として用いる。

【0040】本発明における予備重合は、気相法、スラリー法、塊状法などで行うことができる。予備重合において得られた固体は分離してから本重合に用いる、あるいは、分離せずに本重合を続けて行うことができる。

【0041】予備重合時間は通常0.1～10時間であり、触媒固体成分1g当たり0.1～100gの予備重合体が生成するまで予備重合を続けることが好ましい。触媒固体成分1g当たり0.1g未満であると本重合活性が充分でなく触媒残渣が多くなり、 α -オレフィン重合体の立体規則性も充分でない。また、100gを越えると、 α -オレフィン重合体の結晶性が低下する傾向がある。

【0042】予備重合温度は、0～100℃、好ましくは10～90℃で各触媒成分の存在下に行う。50℃を越えるような高い温度で予備重合を行う場合は、 α -オレフィン濃度を小さくするか、重合時間を短くすることが好ましい。そうでないと触媒固体成分1g当たり0.1～100gの予備重合体の生成を制御することが困難であり、また、本重合で得られる α -オレフィン重合体の結晶性が低下する。

【0043】予備重合での有機アルミニウム成分の使用量は、通常、触媒固体成分のチタン原子に対してAl/Tiモル比が0.5～1000、好ましくは1～100である。シリケート化合物の使用量は、通常有機アルミニウム化合物成分のアルミニウム原子に対してSi/Alモル比が0.01～1、好ましくは0.1～0.5である。また予備重合に、必要に応じて水素を共存させることができる。

【0044】

【発明の効果】本発明における触媒を用いて α -オレフィンを製造した場合に、活性が高く、ポリマーの立体規則性が高く、且つ溶融流動性が大きい α -オレフィン重合体を与えることができる。

【0045】〔実施例〕以下に本発明の実施例を説明する。

【0046】実施例において、「重合活性」とは、触媒固体成分1g当たりの生成ポリマーの収量(g)である。立体規則性(H.I.)は、熱ヘプタンで20時間抽出した重合体残部の割合(%)を示す。

【0047】溶融流動性(M.F.R.)はASTM D-1238に従って測定した230℃、2.16kgの荷重下、10分間の溶融重合体の重量(g)を表す。

【0048】融点、結晶化温度は、DSC(セイコー電子工業製SSC-5200 DSC-220C)を用いて測定した。測定方法は、室温から230℃まで10℃/min.の速度で昇温し、そのまま5分間保持したのちに230℃から40℃まで5℃/分の速度での降温し、結晶化温度を測定した。その後更に、40℃から230℃まで10℃/min.の速度で昇温し、融点を測定した。

【0049】アイソペンタッド分率(mmm)%は、日本電

13

子工業製 EX-400 を用い、TMS を基準として、温度 130℃、*o*-ジクロルベンゼン溶媒で測定した¹³C-NMR スペクトルから、Macromolecules 1975 年、第 8 巻、687 頁の記載に基づいて帰属した¹³C-NMR スペクトルから算出した。

【0050】参考例

(有機ケイ素化合物成分の合成法 合成例：ジヘキサメチレンイミノジメトキシシラン) 500mL フラスコにヘキサメチレンイミン18mL (0.16mol) とヘプタン80mL を入れた。滴下ロートからブチルリチウムヘキサノール溶液96.4 mL (1.66mol) を氷冷下でゆっくりと滴下した。滴下後、室温でしばらく攪拌した。その後、滴下ロートから氷冷下でテトラメトキシシラン11.8mL (0.8mol) をゆっくりと滴下した。滴下後、室温で一晩攪拌した。ガスクロマトグラフィー (GC) により、目的物が十分に生成していることを確認した後、沈澱物を口過した。この口液中のヘプタンを減圧下に、十分に留去し、その後、生成物の一次蒸留を行った。さらに、二次蒸留を行い目的物を回収した。沸点 121.0℃/4mmHg、GC 純度 96.9%。

【0051】実施例 1～8

(1) 触媒固体成分 [A] の調製

無水塩化アルミニウム15ミリモルをトルエン40mlに添加し、次いで、メチルトリエトキシシラン15ミリモルを攪拌下に滴下し、滴下終了後25℃で 1時間反応させた。反応生成物を-5℃に冷却した後、攪拌下にブチルマグネシウムクロライド30ミリモルを含むジイソプロピルエーテル18mlを30分間で反応生成物に滴下し、反応溶液の温度を-5～0℃の範囲内に保った。滴下終了後徐々に昇温し、30℃で 1時間反応を続けた。析出した固体を濾別し、トルエン及び*n*-ヘプタンで洗浄した。次に、得られた固体4.9gをトルエン30mlに懸濁させ、この懸濁液に四塩化チタン 150ミリモル、フタル酸ジ-*n*-ヘプチル 3.3ミリモルを添加し、攪拌下に90℃で 1時間反応させた。

14

同温度で固体を濾別し、トルエン、次いで*n*-ヘプタンで洗浄した。さらに、再度固体をトルエン30mlに懸濁させ、四塩化チタン 150ミリモルを添加し、攪拌下に90℃で 1時間反応させた。同温度で固体を濾別し、固体をトルエン次いで*n*-ヘプタンで洗浄した。得られた触媒固体成分中のチタン含有量は3.55重量%であった。この固体をヘプタン80mlに懸濁し触媒固体成分のヘプタンスラリーを調製した。

【0052】(2) プロピレンの重合

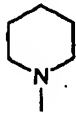
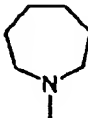

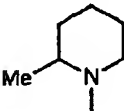
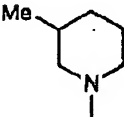
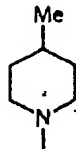
10 攪拌機付の内容積 2L のオートクレーブ内に触媒固体成分のヘプタンスラリー (触媒固体成分として 7.9mg) を封入した硝子アンプルを取りつけた後、オートクレーブ内を窒素で置換した。次に、トリエチルアルミニウム 2.1ミリモル含有する*n*-ヘプタン溶液 2.1mlをオートクレーブに仕込んだ。さらに、第三成分として表 1 記載の有機ケイ素化合物0.35ミリモル含有する*n*-ヘプタン溶液 1.74mlを仕込んだ。続いて、表 2 記載の水素を導入後、液体プロピレン1200ml導入してオートクレーブを振とうした。オートクレーブを10℃に冷却し、攪拌開始とともに
20 に触媒固体成分の入った硝子アンプルを破碎し、10分間予備重合した。引き続きオートクレーブ内を70℃に昇温し、70℃で 1時間重合を行った。重合終了後、未反応プロピレンガスを放出し、重合体を50℃で20時間減圧乾燥して、白色の粉末状ポリプロピレンを得た。重合活性および重合体の特性についての測定結果を表 2 及び表 3 に示す。

【0053】比較例 1～4

成分 [C] としてシクロヘキシルメチルジメトキシシランを用い、水素の使用量 (Kg/cm²) を表 2 に示した様にした以外は、実施例 1 と同様にして行った。重合活性および重合体の特性についての測定結果を表 2 及び表 3 に示す。

【0054】

【表 1】

【実施例】	R ¹
1-2	
3-4	
5	
6	
7	
8	
<hr/>	
	$ \begin{array}{c} R^1 \\ \\ R^1 - Si - OMe \\ \\ OMe \end{array} $

【0055】

【表2】

17

18

実施例	水素 (kg/cm ² G)	重合活性 (kgPP/g-cat-hr)	H. I (%)	M. P. R. (g/10分)
1	2	40.5	97.0	34.3
2	4	40.7	95.4	153
3	2	43.2	97.0	24.3
4	4	40.9	95.0	117
5	2	40.1	97.1	21.4
6	2	35.5	94.9	60.3
7	2	29.2	95.1	36.9
8	2	43.5	96.2	37.5
比較例				
1	0.5	36.8	97.5	7.7
2	2	41.0	95.4	37.6
3	4	40.0	93.9	101
4	4.5	41.1	92.4	148

【0056】

【表3】

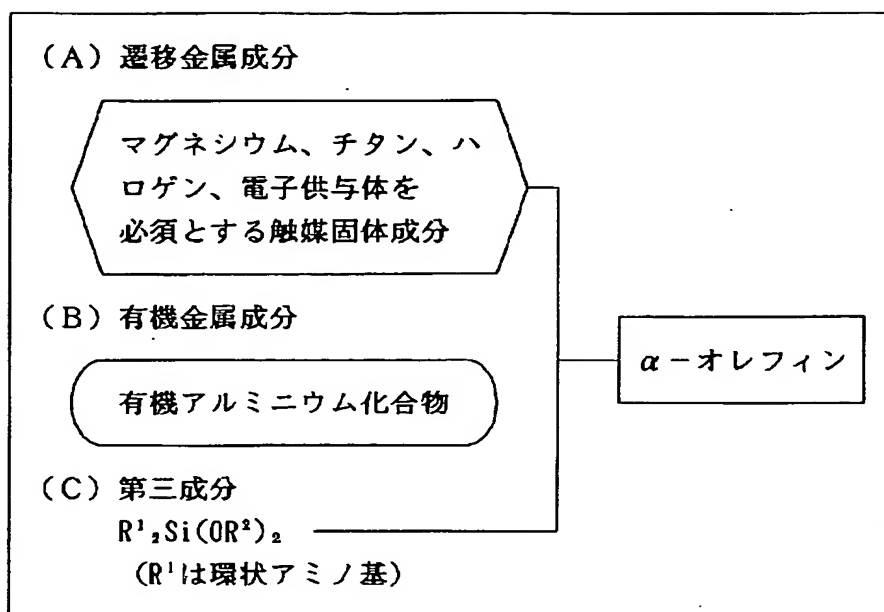
実施例	T _c (°C)	T _m (°C)	ΔH (J/g)	mmmm (%)
1	118.2	165.9	104.4	96.8
2	119.7	164.8	108.7	97.3
3	117.4	165.2	105.3	
4	119.1	164.0	109.7	
5	117.8	165.1	107.0	
6	118.9	164.1	106.1	
7	119.0	164.6	105.3	
8	118.0	164.7	105.5	
比較例				
1	116.4	163.8	101.2	
2	118.1	163.5	101.2	94.8
3	119.1	162.5	97.1	95.9
4	118.5	162.2	98.8	

【図面の簡単な説明】

すフローチャートである。

【図1】本発明の触媒成分の調製工程及び重合方法を示

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 山下 純
 千葉県市原市五井南海岸 8 番の 1 宇部興
 産株式会社千葉研究所内